

9

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-170382

⑬ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)7月27日

B 41 M 5/00
D 21 H 5/00

6906-2H
7199-4L

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 被記録材

⑯ 特 願 昭61-12076

⑰ 出 願 昭61(1986)1月24日

⑱ 発 明 者	日 限	昌 彦	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑱ 発 明 者	秋 谷	高 志	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑱ 発 明 者	新 井	竜 一	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑲ 出 願 人	キャノン株式会社		東京都大田区下丸子3丁目30番2号	
⑳ 代 理 人	弁理士 吉田 勝廣			

明 細 書

1. 発明の名称

被記録材

2. 特許請求の範囲

(1) 透明性基材と該基材上に設けられた多孔性インク吸収層とを有してなる被記録材を、記録後に加熱処理することにより透明化させる被記録材において、上記の多孔性インク吸収層の空隙容量が0.1~100μl/cm²の範囲であることを特徴とする被記録材。

(2) インクジェット記録用被記録材である特許請求の範囲第(1)項に記載の被記録材。

(3) 多孔性インク吸収層の空隙率が、0.2~0.75の範囲である特許請求の範囲第(1)項に記載の被記録材。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は被記録材、特にインクジェット記録方法に好適に用いられ、優れたインク吸収性、耐水

性、耐ブロッキング性等を有し、且つ記録後は透明性、記録画像の鮮明性、耐水性、保存性等に優れた記録画像を与えるインクジェット記録用被記録材に関する。

(従来の技術)

インクジェット記録方法は、種々のインク(記録液)吐出方式、例えば、静電吸引方式、圧電素子を用いてインクに機械的振動または変位を与える方式、インクを加熱して発泡させその圧力を利用する方式等により、インクの小滴を発生、飛翔させ、それらの一部若しくは全部を紙などの被記録材に付着させて記録を行うものであるが、騒音の発生が少なく、高速印字、多色印字の行える記録方法として注目されている。

インクジェット記録用のインクとしては、安全性、記録特性の面から主に水を主成分とするものが使用され、ノズルの目詰り防止および吐出安定性の向上のために多価アルコール等が添加されている場合が多い。

このインクジェット記録方法に使用される被記

録材としては、従来、通常の紙やインクジェット記録用紙と称される基材上に多孔質のインク吸収層を設けてなる被記録材が使用されてきた。

しかし、記録の高速化あるいは多色化等インクジェット記録装置の性能の向上と普及に伴ない、被記録材に対してもより高度で広範な特性が要求されつつある。

すなわち、高解像度、高品質の記録画像を得るためのインクジェット記録用の被記録材としては、

- (1) インクの被記録材への受容が可及的速やかであること、
- (2) インクドットが重複した場合でも、後で付着したインクが前に付着したドット中に流れ出さないこと、
- (3) インク液滴が被記録材上で拡散し、インクドットの径が必要以上に大きくならないこと、
- (4) インクドットの形状が真円に近く、またその円周が滑らかであること、
- (5) インクドットのOD(光学濃度)が高く、

クター)等の光学機器により、記録画像をスクリーン等へ投影してそれらの画像を観察するのに用いるもの、カラー印刷のポジ版を作成する際の色分解版、液晶等のカラーディスプレイに用いるCMF(カラーモザイクフィルター)等が挙げられる。

被記録材が表面画像観察用に使用される場合には、主に記録画像の拡散光が観察されるのに対し、これらの用途における被記録材においては主に記録画像の透過光が問題となる。従って、透光性、特に直線透光率に優れたものであることが前述の一般的なインクジェット記録用の被記録材の要求性能に加重されて要求される。

従来、上記の如き透光性被記録材としては、使用するインクが水性インクであることから、透明性基材上に水溶性～親水性ポリマーからなるインク吸収層を設けたものが知られているが、このようなインク吸収層は、高湿度条件下において表面の結着化、ブロッキング等の問題を生じ、またインク吸収性も必ずしも満足できるものではなかつ

ドット周辺がぼけないこと、

等の基本的的要求を満足させる必要がある。

更に、多色インクジェット記録方法によりカラー写真に匹敵する程度の高解像度の記録画質を得るには、上記要求性能に加え、

- (6) インクの着色成分の発色性に優れたものであること、
 - (7) インクの色の数と同数の液滴が同一箇所に重ねて付着することがあるので、インク定着性が特に優れていること、
 - (8) 表面に光沢があること、
 - (9) 耐水性に優れていること、
- 等の性能が加重して要求される。

また、インクジェット記録方法による記録画像は、従来は専ら表面画像観察用に使用されてきたが、インクジェット記録装置の性能の向上や普及に伴ない、表面画像観察用以外の用途に適した被記録材が要求されつつある。

表面画像観察用以外の被記録材の用途としては、スライドやOHP(オーバーヘッドプロジェ

タ)。

インク吸収層のインク吸収性は、インク吸収層を多孔性にすれば向上することが明らかであるが、多孔性にとすると被記録材としての透光性が失われるためこのような方法は使用できない。これに対し、透明性基材上に多孔性インク吸収層を設けて、記録時のインク吸収性を十分に保持し、記録後に、全体を加熱処理することにより記録されたインク吸収層を透明化するという試みも為されている(例えば、特開昭59-178288号公報、特開昭59-178290号公報参照)。

(発明が解決しようとしている問題点)

上記の記録後に透明化処理を行う被記録材は、ある程度改良された性能を示すものの、必ずしも満足できるものではない。

すなわち、これらの公知の被記録材においては、形成されたインク吸収層のインク吸収性、インク吸収層の強度、加熱処理による透明性等の種々の要求性能の相関が明らかでなく、ある種の性能の向上を図ると他の性能が低下する等の問題が

生じた。例えば、インク吸収性を向上させるべくインク吸収層の膜厚を厚くすると、加熱処理後にインク吸収層に亀裂が生じたり、粉落ちが激しかったりする等の種々の問題が生じた。

従って、記録後に透明化処理を行う被記録材については、記録時には優れたインク吸収性、耐水性、耐ブロッキング性等を示し、記録後の加熱処理によって高い透明化が実現でき、且つ優れた画像の耐水性、鮮明性、保存性を有する記録画像を与える被記録材が要望されている。

(問題点を解決するための手段)

すなわち、本発明は、透明性基材と該基材上に設けられた多孔性インク吸収層とを有してなる被記録材を、記録後に加熱処理することにより透明化させる被記録材において、上記の多孔性インク吸収層の空隙容量が $0.1 \sim 100 \mu\text{L}/\text{cm}^2$ の範囲であることを特徴とする被記録材である。

尚、本発明において云う多孔性インク吸収層の「空隙容量(A)」とは、多孔性インク吸収層の単位面積当りの見掛けの体積をV2とし、多孔性

インク吸収層の空隙容積をBとすれば、 $A = B \times V2$ で表される値である。また、本発明で云う「空隙率(B)」とは多孔性インク吸収層の見掛けの体積をV2とし、真の体積V1とすれば、 $B = (V2 - V1) / V2$ で表される値を云う。

具体的には、溶媒を吸収しない基材、例えばガラス板やアルミニウム箔の表面に多孔性インク吸収層を形成し、厚さおよび面積からその見掛けの体積V2を測定し、次いで多孔性インク吸収層に対して不活性な溶媒(例えばベンゼン、エタノール等)を用いて多孔性インク吸収層の真の体積V1を測定することにより算出することができる。

本発明者は、前述の如き従来技術の欠点を解決すべく鋭意研究の結果、記録後に透明化処理する被記録材においては、透明性基材上に形成する多孔性インク吸収層の空隙容量が、インク吸収性、記録後の透明化に対して最も重大な要因であり、このような空隙容量をある特定の範囲、すなわち $0.1 \sim 100 \mu\text{L}/\text{cm}^2$ の範囲とすることにより

よって、記録時の優れたインク吸収性と記録後の優れた透明化、優れた膜強度等を両立させることができることを知見して本発明を完成したものである。

本発明の被記録材は、上述の如く基本的には支持体としての透明性基材と、その上に設けられた加熱処理によって透明化可能な多孔性インク吸収層からなるものである。

上記の如き本発明で使用する被記録材は、一般的には透明性基材上に多孔性インク吸収層を形成して得られるものであり、このような透明性基材として好適な例としては、例えば、ポリエステル系樹脂、ジアセテート系樹脂、トリアセテート系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリサルホン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリイミド系樹脂、セロハン(商標)、セルロイド(商標)等のフィルムもしくは板等およびガラス板等が挙げられる。このような透明性基材の厚みは、一般的に

は $10 \sim 5,000 \mu\text{m}$ 程度である。

上記の如き透明性基材上に形成するインク吸収層は、水性インクによる記録時には優れたインク吸収性を有し、記録後には加熱処理によって透明化するものであることを特徴としている。

このようなインク吸収層は、熱可塑性樹脂から多孔性の層として形成することによって得られる。このような多孔性インク吸収層を形成する方法としては、透明性基材上に、溶剤によって溶出可能な微粒子を含む熱可塑性樹脂の溶液から層を形成し、次いでこの層中の微粒子のみを溶出させて層中に空隙を生じさせる方法、透明性基材上にバインダーと熱可塑性樹脂粒子からなる層を形成する方法、あるいはジメチルホルムアミドの如く水溶性有機溶剤により、熱可塑性樹脂の溶液を作成し、これを透明性基材上に塗布し、水等の貧溶剤により処理して、水溶性有機溶剤を抽出して多孔性層とする方法等の如く、従来公知の多孔性層を形成する方法はいずれも本発明において使用することができる。

本発明において特に好ましい方法は、熱可塑性樹脂粒子を含む層を形成する方法であり、この方法は、透明性基材上にまずアンカーコート層として、例えばNBRラテックス、SBRラテックス、ポリエチレンイミン、スチレン-マレイン酸共重合体等を含む塗工液を公知の方法により塗工して、この層が粘着性のある間に、例えばアクリル樹脂、スチレン・アクリル酸共重合体、ポリオレフィン樹脂、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルエーテル、ポリエステル、ポリアミド等の熱可塑性樹脂粒子（プラスチックビグメント）を散布し、乾燥させる方法、更には、上記の如きプラスチックビグメントを、バインダーポリマー溶液中に分散させておき、これを公知の方法で透明性基材上に塗布し、乾燥する方法である。

インク吸収層の形成に有用なバインダーポリマーとしては、例えば、アルブミン、ゼラチン、カゼイン、でんぷん、カチオンでんぷん、アラビアゴム、アルギン酸ソーダ等の天然樹脂、カルボ

キシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリアミド、ポリアクリルアミド、ポリエチレンイミン、ポリビニルピロリドン、四級化ポリビニルピロリドン、ポリビニルピリジリウムハライド、メラミン樹脂、フェノール樹脂、アルキド樹脂、ポリウレタン、ポリビニルアルコール、イオン変性ポリビニルアルコール、ポリエステル、ポリアクリル酸ソーダ等の合成樹脂等が挙げられる。

また前記の如き水溶性～親水性ポリマーの外に、アクリル酸エステル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリビニルブチラール系樹脂、エチレン-酢酸ビニル系樹脂、スチレン-アクリル酸エステル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、アイオノマー系樹脂、ポリビニルエーテル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ブタジエンゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム等の如き熱可塑性樹脂が使用でき、これらの樹脂は有機溶剤の溶液でも、水性エマルジョンでも使用できる。

インク吸収層に包含させる充填剤として特に好ましいものは、加熱により透明化する熱可塑性樹脂の粒子、例えば、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリメチルメタクリレート等のプラスチックビグメントが挙げられ、これらの一種以上が用いられる。

これらの粒子としては、粒径が0.1～100μm、好ましくは0.2～50μm程度であり、添加する量は、形成される多孔性インク吸収層中で、プラスチックビグメント/ポリマーバインダー（重量比）＝3/1～20/1、より好ましくは5/1～15/1である。

尚、インク吸収層には、上記の成分の外にも、分散剤、蛍光染料、pH調節剤、消泡剤、潤滑剤、防曇剤、界面活性剤、浸透剤等の各種の添加剤が任意に配合させ得る。

このような材料から多孔性インク吸収層を形成する一方法としては、上記のポリマーおよびプラスチックビグメントからなり、必要に応じて適当な添加剤を含む混合物を適当な溶剤に溶解または

分散させて塗工液を調製し、該塗工液を例えばロールコーティング法、ロッドバーコーティング法、スプレーコーティング法、エアナイフコーティング法等の公知の方法により透明性基材上に塗工し、その後速やかに乾燥させる方法が好ましく、上記の如き材料をホットメルトコーティングする方法あるいは上記の如き材料から一旦単独の多孔性インク吸収層用シートを形成しておき、該シートを上記透明性基材にラミネートする如き他の方法でもよい。

以上の如くして形成されるインク吸収層は、多孔性であり、多孔性であることから優れたインク吸収性を示すものであり、そのインク吸収層のインク吸収性は、その空隙容積によってが変化する。すなわち、空隙容積が大となればそれだけインク吸収量が大きくなり、一方、空隙容積が小となればそれだけインク吸収量は低下する。このようなインク吸収層の空隙容積は、使用するプラスチックビグメントやバインダーの種類、粒径、形状、使用量、更には形成するインク吸収層の厚さ

等によって自由に变化させることができるものであるが、本発明者の詳細な研究によれば、インク吸収層の空隙容量を、 $0.1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 未満にするとインク吸収層を形成する材料の選択や厚さを変えても十分なインク吸収性を得ることができず、また、インク吸収層の空隙容量が $100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ を越えるようになると、インク吸収性は良好であるものの、インク吸収層の形成自体が困難となり、最も重要なことは記録後に行う透明化処理によって、十分に強度があり、且つ粉落ち等のない透明性の高いインク吸収層を容易に形成することができなくなることを知見したものである。

以上の如く、インク吸収層の空隙容量を $0.1 \sim 100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ の範囲に調整することによって、記録時の優れたインク吸収性と記録後の優れた透明化処理が両立するものである。

更に本発明においては、上記の如き多孔性インク吸収層の空隙率を $0.20 \sim 0.75$ の範囲に調節することによって、いたずらにインク吸収層

の膜厚を大にすることなく、優れたインク吸収性を達成することができ、透明化処理によるインク吸収層の可塑性の低下やひび割れを防止でき、加熱処理による透明化を短時間で且つ均一に高い透明性の層を形成することができる。

以上の如き本発明の被記録材は、記録後には加熱処理によって透明化されるものであり、且つOHP、密着プリンター等の光学機器の原稿として使用される場合には高い透明性が要求されるが、本発明の多孔性被記録材は、このような要求に十分に応えることができるものである。

本発明で言う充分な透光性とは、被記録材の直線透過率が、 10% 以上とすることが望ましい。

直線透過率が 2% 以上であれば、例えばOHPにより記録画像をスクリーンへ投影して観察することが可能であり、更に記録画像の細部が鮮明に観察されるためには、直線透過率が 10% 以上であることが望ましい。

ここで言う直線透過率 $T(\%)$ とは、サンプルに垂直に入射し、サンプルを透過し、サンプルか

ら少なくとも 8cm 以上はなれた入射光路の延長線上にある受光側スリットを通過し、検出器に受光される直線光の分光透過率を、例えば3-2-3型日立自記分光光度計（日立製作所製）等を使用して測定し、更に測定された分光透過率より、色の三刺激値の Y 値を求め、次式より求められる値である。

$$T = Y / Y_0 \times 100 \quad (1)$$

T : 直線透過率

Y : サンプルの Y 値

Y_0 : ブランクの Y 値

従って、本発明で言う直線透過率は、直線光に対するものであり、拡散透過率（サンプルの後方に積分球を設けて拡散光をも含めて透過率を求める。）や、不透明度（サンプルの裏に、白および黒の裏当てを当ててそれらの比から求める。）等の拡散光により透光性を評価する方法とは異なる。

光学技術を利用した機器などで問題となるのは直線光の挙動であるから、それらの機器で使用し

ようとする被記録材の透光性を評価する上で、被記録材の直線透過率を求めることは、特に重要である。

例えばOHPで投影画像を観察する場合、記録部と非記録部とのコントラストが高く、鮮明で見やすい画像を得るためには、投影画像における非記録部が明るいこと、すなわち被記録材の直線透過率がある一定以上の水準にあることが要求される。OHPでのテストチャートによる試験では、上記目的に適した画像を得るためには、被記録材の直線透過率が、より鮮明な画像を得るためには、好ましくは 10% 以上であることが必要とされる。したがって、この目的に適した被記録材は、その直線透過率が 10% 以上であることが必要である。

以上の如き本発明の被記録材は、水性インクにより記録を実施する場合には、その記録面が多孔性であることから、優れたインク吸収性を示し、記録後短時間で水性インクが乾燥した状態になるので、記録中あるいは記録後に装置の一部や手が

記録画像に触れても手等が汚れたり、画像が乱れたりすることがなく、高速記録が可能である。また、多孔性であることから、インク吸収層は必ずしも水性～親水性の高いポリマーから形成する必要もなく、耐水性の高い疎水性のポリマーからも自由に形成できるため、高湿度条件下や水滴が付着しても表面が結着性化することがなく、高い耐水性および耐ブロッキング性を示すものである。

また記録後に加熱処理によって透明化する場合には、前述の如くインク吸収層の空隙容量、好ましくは空隙率が一定の範囲に制御されている結果、透明化処理が容易であり、且つ高い透明性、靱強度、柔軟性を達成できるため、透明性が高く、色彩性、鮮明性等に優れた透明性の記録画像を与えることができる。そしてこのような記録画像は、画像を形成している水溶性染料が、インク吸収層中に十分に包含され、表面に出ている部分が少ないことから、高い耐水性や高い耐光性を示し、優れた保存性をも示すものである。

従って、本発明の被記録材は、スライドやOHP等の光学機器により記録画像をスクリーン等への投影により観察に用いるもの、カラー印刷のポジ版を作成する際の色分解版、あるいは液晶等のカラーディスプレイに用いるCMF等に有用であり、従来のものと比較して一層優れた各種適性を有している。

以下、実施例、参考例および使用例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。なお、文中、部または%とあるのは特に断りのない限り重量基準である。

実施例1～3および比較例1～3

透明性基材として厚さ100 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム(ルミラーQ-80、東レ製)を用い、その表面に下記の組成の塗工液をバーコート法により塗工し、80℃で10分間乾燥して本発明の多孔性被記録材と比較例の被記録材を調製した。それぞれの形成された被記録材のインク吸収層の厚さ(乾燥時)、空隙容量および空隙率は塗工液組成とともに示した。

実施例1の塗工液組成

スチレンエマルジョン(LX303、固形分4.5%、日本ゼオン製) 1.00部
ポリビニルアルコール(PVA-117、クラレ製、10%水溶液) 3.0部
膜厚: 30 μ m
空隙容量: 0.9 μ l/cm²
空隙率: 0.30

実施例2の塗工液組成

熱可塑性エラストマーエマルジョン(A-100、固形分40%、三井石油化学製) 1.00部
エチレン-酢酸ビニル共重合体エマルジョン(V-100、固形分40%、三井石油化学製) 1.0部
ソジウムジオクテルスルホサクシネート(ベレックスOT-P、有効成分70%花王製) 0.03部
膜厚: 50 μ m
空隙容量: 1.85 μ l/cm²

空隙率: 0.37

実施例3の塗工液組成

スチレン樹脂ラタックス(L8807、固形分45%、旭化成製) 1.00部
ポリビニルアルコール(PVA-117、10%水溶液、クラレ製) 4.5部
膜厚: 50 μ m
空隙容量: 2.70 μ l/cm²
空隙率: 0.54

比較例1の塗工液組成

熱可塑性エラストマーエマルジョン(A-100、固形分40%、三井石油化学製) 1.00部
エチレン-酢酸ビニル共重合体エマルジョン(V-100、固形分40%、三井石油化学製) 2.00部
ソジウムジオクテルスルホサクシネート(ベレックスOT-P、有効成分70%花王製) 0.03部
膜厚: 50 μ m

空隙容量: $0.65 \mu\text{L} / \text{cm}^2$

空隙率: 0.13

比較例2の竣工膜組成

(実施例1と同じ)

膜厚: $2.5 \mu\text{m}$

空隙容量: $0.0925 \mu\text{L} / \text{cm}^2$

空隙率: 0.37

比較例3の竣工膜組成

(実施例3と同じ)

膜厚: $2.000 \mu\text{m}$

空隙容量: $1.08 \mu\text{L} / \text{cm}^2$

空隙率: 0.54

使用例

上記の実施例および比較例の被記録材に対し、下記の4種のインクを用いて、発熱抵抗体を用いバブルを発生させ、その圧力でインクを吐出させるオンデマンド型インクジェット記録ヘッドを有する記録装置を使用してインクジェット記録を実施した。

黄インク (組成)

C.I.アシッドイエロー23	2部
ジエチレングリコール	15部
水	85部

赤インク (組成)

C.I.アシッドレッド92	2部
ジエチレングリコール	15部
水	85部

青インク (組成)

C.I.ダイレクトブルー88	2部
ジエチレングリコール	15部
水	85部

黒インク (組成)

C.I.ダイレクトブラック18	2部
ジエチレングリコール	15部
水	85部

上記で得られた各々の記録画像を $140^\circ\text{C} \sim 160^\circ\text{C}$ で1~5分間加熱処理を施こして、透明性の記録画像を得た。

実施例および参考例の被記録材の評価結果を第1表に示した。尚、第1表における各評価項目の

測定は下記の方法に従った。

(1) インク定着時間は、記録実施後の被記録材を、室温下に放置し、記録画像に指触したときに、インクが乾燥して指に付着しなくなる時間を測定した。

(2) 直線透過率は、323型日立目記分光光度計(日立製作所製)を使用し、サンプルから受光側のマドまでの距離を約9mmに保ち、分光透過率を測定し、前記(1)式により求めた。

(3) OHP適性は、光学機器の代表例として測定したもので、記録画像をOHPによりスクリーンに投影し、目視により觀察して判定したもので、非記録部が明るく、記録画像のOD(オブチカルデンシティ)が高く、コントラストの高い鮮明で見やすい投影画像の得られるものを○、非記録部がやや暗く、記録画像のODがやや低く、ピッチ巾0.5mm、太さ0.25mmの線が明瞭に判別できないものを△、非記録部がかなり暗く、記録画像のODがかなり低く、ピッチ巾1mm、太さ0.3mmの線が明瞭に判別できないものがある。

は非記録部と記録画像の見分けがつかないものを×とした。

(4) 総合評価は、インク吸取定着性が良く、インクジェット記録適性に優れ、且つ十分な透明性があり、光学機器適性を有するもの(○)と、記録適性は十分であるが、インク定着時間が長く、被記録材として不適当であるものあるいは記録適性および光学機器適性に欠けるもの(×)との2種の評価を行った。

(以下余白)

表 1

(評価項目)	<u>実 施 例</u>			<u>比 較 例</u>		
	1	2	3	1	2	3
<u>インク定着時間</u>	2秒	1秒以内	1秒以内	1日	5日	1秒以内
<u>直線透過率</u>	80%	75%	80%	80%	85%	40%
<u>OHP適性</u>	○	○	○	○	○	○
<u>総合評価</u>	○	○	○	×	×	×

特許出願人 キヤノン株式会社

代理人 弁理士 吉田 勝 広

